

ESTUDO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PERSISTENTES EM ÁGUAS DESTINADAS AO ABASTECIMENTO PÚBLICO NA REGIÃO DE SANTO ANDRÉ, SP.

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA

Carlos F. Brito¹, Elaine A. J. Martins², Renata R. Souza³, Juliana I. Otomo⁴, Helio A. Furusawa⁵,
Danubia Fernandes⁶, Marycel E. B. Cotrim⁷, Maria Ap. F. Pires⁸

¹ Carlos Fernando de Brito, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, cfernandobrito@uol.com.br, bolsista de mestrado

² Elaine Arantes Jardim Martins, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, elaine@ipen.br, pesquisadora – autor correspondente

³ Renata Rodrigues de Souza, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, re_rodrigues_souza@yahoo.com.br, bolsista de Iniciação Científica

⁴ Juliana Ikebe Otomo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, juliana_ik@yahoo.com.br, bolsista de mestrado

⁵ Hélio Akira Furusawa, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, helioaf@ipen.br, pesquisador

⁶ Danubia Fernandes, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, danubiadanf@hotmail.com, bolsista de Iniciação Científica

⁷ Marycel Elena Barboza Cotrim, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, mecotrim@ipen.br, pesquisadora vice-coordenadora

⁸ Maria Aparecida Faustino Pires, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, mapires@ipen.br, pesquisadora coordenadora

RESUMO

Este trabalho de pesquisa teve como foco de estudo investigar agentes impactantes que estão contribuindo para o empobrecimento da qualidade da Represa do Pedroso, Município de Santo André. Foi desenvolvida e validada uma metodologia analítica para o diagnóstico ambiental da represa, identificando a qualidade da água superficial e do sedimento quanto à presença de HPAs, auxiliando no plano de gestão de recursos hídricos do Município, subsidiando ações para melhorar seu gerenciamento. A Represa é uma unidade de Conservação de Proteção Integral, situada às margens da Represa Billings, principal corpo aquático potabilizável pertencente à Região Metropolitana de São Paulo, fornecendo 7% da água potável captada do Município, aproximadamente 11 milhões de litros. A área tem grande potencial de avanço populacional, principalmente de favelas próximas, além do início da construção de um rodoanel que poderá prejudicar em muito a qualidade da água da represa. A estratégia consistiu no desenvolvimento de metodologia para identificação e quantificação de alguns compostos orgânicos HPAs, utilizando a técnica de extração em fase sólida (SPE) para concentração e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) para determinação dos compostos. A identificação e quantificação destes compostos poderão auxiliar aos órgãos legisladores na revisão das leis vigentes para o controle ambiental.

Palavras-chave: cromatografia; tratamento de água; compostos orgânicos; validação.

INTRODUÇÃO

Há muito tempo a água deixou de ser considerada um bem perene e a idéia de que os corpos d'água possuem capacidade infinita de autodepuração já não habita mais nossos sonhos. A preocupação é cada vez maior com a qualidade das águas para abastecimento, visto que o aumento das atividades industriais, a população crescente e o aumento das atividades agrícolas mudaram essa concepção para uma realidade onde a água passou a ser tratada como um recurso finito. Qualidade da água é um conjunto das características, físicas, químicas e biológicas de um corpo d'água, cujos critérios de avaliação dependem do uso a que se pretende (MARQUES, 2005).

A qualidade das águas depende de muitos fatores e atualmente é uma somatória das atividades humanas que ocorrem sobre a superfície da bacia hidrográfica. Dentre essas atividades, temos a poluição por cargas pontuais, como os esgotos domésticos e os efluentes industriais e poluição por cargas não pontuais ou difusas. Como exemplos, locais em áreas urbanas que não possuem saneamento básico onde ocorre o transporte de contaminantes por escoamento superficial das águas da chuva e em áreas agrícolas nas quais há o arraste de defensivos agrícolas pelo escoamento superficial em áreas de plantio. Também pode ocorrer por meio da deposição atmosférica, além da descarga de efluentes e derramamentos de petróleo (MANOLI e SAMARA, 1999).

A introdução de substâncias tóxicas na água é uma das causas mais complexas de deterioração da qualidade da água destinada ao abastecimento público, principalmente quando se refere aos compostos orgânicos, necessitando de programas de monitoramento (MARQUES, 2005).

A legislação ambiental brasileira não contempla a grande maioria dos compostos orgânicos lançados diariamente nos corpos d'água. Compostos estes que apresentam elevada toxicidade, sobretudo os classificados como interferentes endócrinos. As legislações da União Européia, dos Estados Unidos e do Canadá, que estabelecem os limites de exposição a alguns disruptores endócrinos, estão defasadas com relação ao conhecimento científico atual, devendo ser revistas (BRASIL, 2005; BRASIL, 2009).

A qualidade da água dos municípios brasileiros é monitorada tendo como referência a legislação que trata da potabilidade (Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde) ou da qualidade de suas águas superficiais (BRASIL, 2005). No caso do Estado de São Paulo, em relação ao lançamento de efluentes em corpos d'água, o Decreto nº 8468 de 1976 é referência obrigatória. Porém as atividades industriais e o uso de novas substâncias são mais dinâmicos que a atualização da legislação.

75 O monitoramento ambiental hidrológico visa contribuir para o entendimento do nível de contaminação dos recursos hídricos por meio da avaliação da qualidade das águas das regiões estudadas, proporcionando resultados acadêmicos de alto valor agregado, fornecendo subsídios aos órgãos governamentais e autoridades competentes para o estabelecimento de novos valores referentes à qualidade das águas. Um dos grandes desafios para um programa de
80 monitoramento da qualidade da água na bacia é conhecer o funcionamento do ecossistema, organizar um banco de dados sobre a qualidade da água e entender os fatores que afetam a qualidade da água regionalmente e nacionalmente.

Portanto, o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de substâncias contaminantes em amostras ambientais é de suma importância, pois para o
85 monitoramento e melhor conhecimento da qualidade das águas de uma região é preciso que se tenha metodologia cada vez mais precisa e sensível para detecção segura dos compostos que interferem no meio ambiente.

Gerar resultados totalmente livre de erros e incertezas é uma tarefa impossível, principalmente em análises químicas. A cada operação ou conjunto de operações que constitui a análise química há uma incerteza associada. A qualidade das medições químicas deve ser
90 demonstrada por meios rastreáveis e comparáveis para que os resultados possam atender às exigências das regulamentações nacionais e internacionais onde há necessidade de valores de análises confiáveis. Com o propósito de garantir informações seguras e confiáveis torna-se necessário realizar uma avaliação denominada validação de ensaio químico (ICH, 1994;
95 MORACCI, 2008).

Para assegurar a qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no seu processamento devem ser respeitados alguns parâmetros básicos como: seletividade, linearidade, sensibilidade do método, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), faixa de trabalho, precisão, exatidão e robustez. A estimativa desses
100 parâmetros pode variar de acordo com a técnica analítica empregada ou com o nível de resultados que se pretende gerar. Validar um método requer um grande número de experimentos analíticos e cálculos estatísticos, o que aumenta o custo das análises. Portanto, é interessante estabelecer um procedimento de validação que seja rápido, eficaz e com um número adequado de análises, sem perder a qualidade das estimativas, o que é um desafio na
105 rotina de um laboratório tanto nos prestadores de serviço como nos de pesquisa devido às restrições de tempo, custo e potencial instrumental.

No Brasil, na área de Química Ambiental, pode-se contar com dois órgãos que regulamentam a validação de métodos analíticos: a Agência Nacional de Vigilância Sanitária

(ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Instrumental (INMETRO).

Neste contexto, ferramentas que permitam a estimativa dos parâmetros importantes de maneira a minimizar tempo e custos são de grande valia. Neste trabalho, utilizou-se como ferramenta de validação uma Planilha desenvolvida por Furusawa (2007), que é uma alternativa aos softwares comerciais. Esta planilha permite a rápida estimativa dos parâmetros de interesse, onde o usuário introduz as informações referentes ao sinal analítico e às concentrações das espécies. Esta planilha inclui a estimativa da seletividade, faixa de trabalho, linearidade, intervalo de confiança, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, tendência, robustez e avaliação de *outliers*.

A maioria dos estudos de monitoramento e pesquisas realizadas em bacias ou microbacias hidrográficas e fontes destinadas ao abastecimento público no Brasil avaliam as mudanças, espacial e temporal, na qualidade da água em relação aos parâmetros físico-químicos, nutrientes, alcalinidade, contribuintes inorgânicos e avaliação microbiológica. Porém atualmente os principais contaminantes ambientais são compostos orgânicos os quais podem migrar para o meio ambiente por meio de aplicação direta na água, lixiviação do solo de áreas contaminadas, contaminação de águas subterrâneas por percolação do solo, deposição atmosférica, liberação de efluentes industriais, usos domésticos e despejos de materiais de descarte.

O sistema de tratamento de água potável realiza a remoção de partículas finas em suspensão e em solução presentes na água bruta. Porém, esse tratamento não consegue eliminar todos os compostos presentes na água bruta principalmente os compostos orgânicos. Dessa forma, parte dos compostos orgânicos liberados diariamente nos corpos d'água, mesmo que em quantidade muito baixas, podem estar presentes na água de distribuição.

A proposta aqui apresentada é para que os compostos orgânicos sejam monitorados de maneira eficaz e os resultados sejam determinados de forma a se obter uma avaliação precisa e segura do nível de contaminação da região estudada. Discute-se então, a importância da validação de metodologia para análises químicas, apresentando alguns detalhes importantes observados durante o processo de validação para determinação de compostos orgânicos (HPAs) na região de Santo André, SP.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados 14 HPAs: *Naftaleno-(Np)*, *Acenaftileno-(Acy)*, *Fluoreno-(F)*, *Fenantreno-(Ph)*, *Antraceno-(Ant)*, *Fluoranteno-(Fl)*, *Pireno-(Py)*, *Benzo[a]Antraceno-(B[a]An)*, *Criseno-(Cry)*, *Benzo[e]Acenaftileno-(B[e]Acy)*, *Benzo[k]Fluoranteno-(B([k]Fl)*,

Benzo[a]Pireno-(B[a]Py), *Dibenzo[a,h]Antraceno-(B[a,h]An)* e *Indeno[1,2,3-c,d]Pireno-(I[1,2,3-c,d]Py)*, todos com certificado de pureza (>99%) e procedência *Aldrich Chemical Co.*

145 O Mix de $1,0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, utilizado como solução estoque, foi preparado em acetonitrila e H_2O (1:1) a partir das soluções individuais de $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, em acetonitrila, dos padrões analíticos dos HPAs estudados. Utilizaram-se cartuchos de extração em fase sólida (SPE) com 6 mL de resina octadecil da *Supelco*. A acetonitrila, a acetona e o tetrahidrofurano (THF) são de procedência *J.T.Baker*. A água utilizada em todas as etapas foi purificada em equipamento

150 *EasyPure RF System*, da *Barnstead, Dubuque*, EUA. As membranas de filtração de PTFE com poros de $0,45\mu\text{m}$ são da marca *Millex*^{MR}.

Coleta e preservação e preparação das amostras

Os HPAs são preferencialmente encontrados no ecossistema aquático adsorvidos aos particulados suspensos preexistente na coluna d'água tendendo a se precipitar, passando a fazer

155 parte dos sedimentos. Variações nas condições do meio podem levar à ressuspensão dos mesmos voltando a contaminar a fase líquida do meio. Assim, foram coletadas amostras de água e sedimento de cinco pontos equidistantes na Represa do Pedroso de acordo com o Manual de coleta da CETESB (1987). Estes pontos estão distribuídos de forma a contemplar pontos estratégicos próximos a locais onde existam possíveis riscos de degradação ambiental e

160 também de áreas não impactadas, além do ponto de captação do SEMASA (Serviço Municipal de Saneamento Ambiental de Santo André), para uma avaliação integral da região.

Na coleta de água, foram utilizados frascos de vidro âmbar de 1L para evitar que a amostra sofresse foto-degradação e as amostras mantidas a 4°C até a análise.

No laboratório, inicialmente as amostras de água foram filtradas em membranas de

165 $0,45\mu\text{m}$, para retirada das partículas em suspensão em seguida separadas em alíquotas de 250mL, 1, ou 2L para pré-concentração e posteriormente analisadas por HPLC.

Metodologia desenvolvida

No desenvolvimento da metodologia, foram avaliados os seguintes parâmetros: volume de amostra, fração da fase móvel, % de co-solvente, volume do extrator na SPE, velocidade de

170 percolação na SPE, secagem em N_2 e filtração final. Para a determinação dos HPAs em águas, um fator muito importante a ser considerado é a necessidade de pré-concentração da amostra. Utilizou-se a extração em fase sólida (SPE) e o procedimento final é resumido a seguir.

Os cartuchos de SPE foram previamente condicionados com H_2O ultra-pura e em seguida uma mistura de Acetona/ H_2O 30/70 (v/v). À amostra de água, previamente filtrada, foi

175 adicionado co-solvente (acetona) na proporção de 40% em volume, em seguida percolada nos cartuchos condicionados (3 a $4\text{mL}/\text{min}$), para concentração dos HPAs. Alguma impureza ainda

retida do cartucho foi eliminada por *clean-up* com água. O cartucho foi centrifugado (25 min. a 3000rpm) e os compostos de interesse extraídos com uma mistura de THF/Acetona (50/50, v/v). O extrato foi seco em fluxo suave de N₂, retomado em 2mL de solução ACN/H₂O 50/50, filtrado em membrana de 0,45μm e injetado no HPLC.

A metodologia desenvolvida para águas doces pode ser usada para análise de águas salinas, porém eliminando-se a etapa de adição de co-solvente (acetona).

Foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), modelo LC 10Ai, Shimadzu, com detetor UV/visível, em λ=240nm. O gradiente foi otimizado para determinação dos HPAs utilizando dois solventes (acetonitrila e água). A coluna C₁₈ (Octadecil) de fase reversa é de procedência Supelco, modelo Supelcosil (25cm x 4,6mm ID 5μm).

Validação da metodologia

Para a realização dos estudos de validação, foram adicionadas concentrações conhecidas da mistura dos padrões dos 14 HPAs, e a avaliação dos valores obtidos após o processo de extração e análise foi a base para a interpretação dos resultados destes estudos.

A seletividade, especificidade, faixa de trabalho e linearidade, foram avaliadas após análises com 7 replicatas de 8 concentrações diferentes e o primeiro tratamento dos dados, a avaliação da homogeneidade, foi realizada pelos testes F e teste T, calculando-se a variância de cada uma das replicatas.

Para determinação da robustez foi aplicado um teste que consiste no planejamento fatorial de 7 variáveis com 8 experimentos (planejamento fracionário saturado) de acordo com a metodologia proposta por Vander Heyden (2001) e utilizando a planilha elaborada por Furusawa (2007) a qual segue o procedimento INMETRO (2003).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o desenvolvimento da metodologia, observou-se que, exceto para o *antraceno* e o *pireno*, em todos os casos, a fração da fase móvel tem efeito muito significativo no resultado, portanto o gradiente não deve ser alterado. Outro fator importante é a porcentagem de co-solvente (acetona) adicionado à amostra para auxiliar na SPE, pois apenas para o *fluoreno* e para o *fenantreno* este fator não afeta significativamente. O volume extrator na SPE é um fator que afeta significativamente todos os compostos. A secagem em N₂, afeta ligeiramente todos os compostos, porém os compostos com menor número de anéis aromáticos (*naftaleno*, *acenaftileno* e *fluoreno*) são os mais afetados, por serem mais voláteis. Portanto não se deve efetuar a secagem até a *secura*. A filtração final afeta levemente os resultados de todos os compostos, porém preserva o equipamento. Os fatores volume de amostra e

210 velocidade de percolação, praticamente não afetam, pois apresentaram bons resultados para todos os compostos. Os compostos estudados apresentaram diferentes graus de sensibilidade na metodologia desenvolvida. A validação da metodologia foi muito relevante, pois demonstrou a consistência dos procedimentos desenvolvidos para essas condições.

215 A seletividade da metodologia desenvolvida pode ser observada no cromatograma da Figura 1, que demonstra uma ótima separação dos compostos estudados. Foi possível a separação, resolução e identificação de todos os compostos estudados.

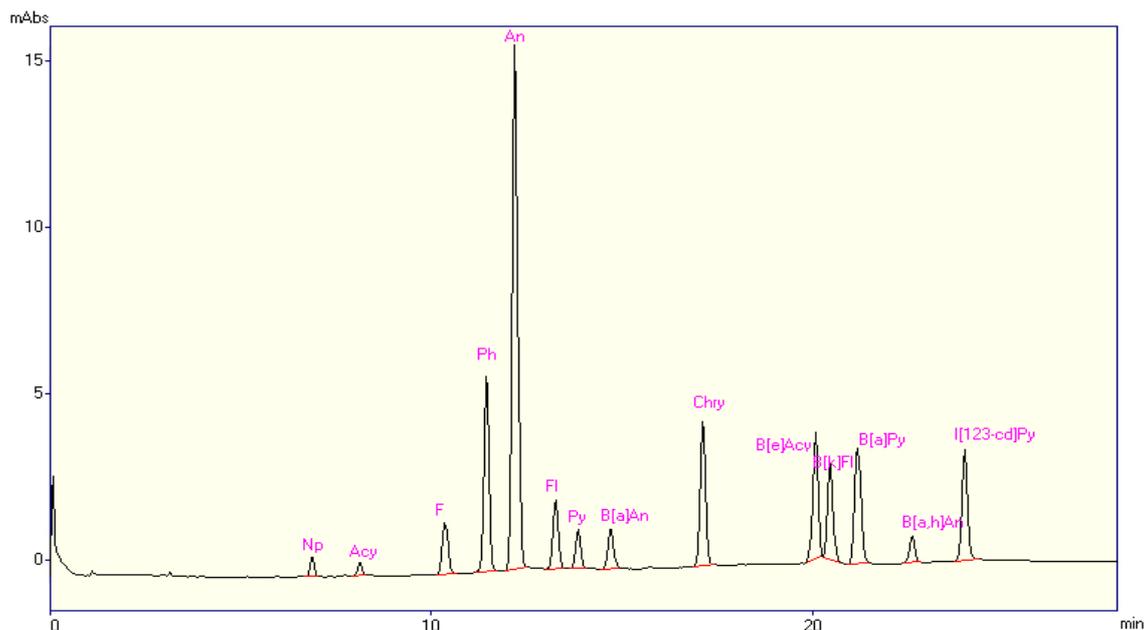


Figura 1. Cromatograma do padrão misto de 14 HPAs.

220 Os compostos estudados apresentaram curvas analíticas com os coeficientes de correlação (r^2) de acordo com o apresentado na Tabela 1. Como pode ser observado, a linearidade da curva analítica nos intervalos escolhidos é muito boa, acima de 0,99 para todos.

Tabela 1 – Coeficiente de correlação (r^2) para os compostos HPAs estudados.

| Composto | Id | r^2 | Composto | Id | r^2 |
|--------------|-----|--------|-------------------------|----------------|--------|
| Naftaleno | Np | 0,9998 | Benzo[a]Antraceno | B[a]An | 0,9997 |
| Acenaftileno | Acy | 0,9998 | Criseno | Cry | 0,9998 |
| Fluoreno | F | 0,9998 | Benzo[e]Acenaftileno | B[e]Acy | 0,9999 |
| Fenantreno | Ph | 0,9998 | Benzo[k]Fluoranteno | B([k]Fl | 0,9997 |
| Antraceno | Ant | 0,9999 | Benzo[a]Pireno | B[a]Py | 0,9968 |
| Fluoranteno | Fl | 0,9997 | Dibenzo[a,h]Antraceno | B[a,h]An | 0,9999 |
| Pireno | Py | 0,9999 | Indeno[1,2,3-c,d]Pireno | I[1,2,3-c,d]Py | 0,9999 |

225 Nem todos os compostos estudados são contemplados na legislação brasileira. Segundo o CONAMA (BRASIL, 2005), dos 14 HPAs estudados neste trabalho apenas 6, *Benzo(a)antraceno*, *Benzo(a)pireno*, *Benzo(k)fluoranteno*, *Criseno*, *Dibenzo(a,h)antraceno* e *Indeno(1,2,3-cd)pireno*, são contemplados sendo os limites permitidos de $0,018\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para

águas doces classe 1 e para águas salinas e salobras e $0,05\mu\text{g.L}^{-1}$ e para águas doces classe 2, dependendo de seu uso e $0,70\mu\text{g.L}^{-1}$ para águas doces classe 3.

Os limites de detecção e de quantificação da metodologia analítica e do método são apresentados na Tabela 2, com 95% de confiança (distribuição unilateral).

Tabela 2 – Limites de detecção e de quantificação da metodologia desenvolvida para os compostos HPAs e do método aplicado para amostras de 1 e 2 L.

| COMPOSTOS HPAs ESTUDADOS | Metodologia analítica desenvolvida | | Método para águas (amostras de 1L) | | Método para águas (amostras de 2L) | |
|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| | LD $\mu\text{g.mL}^{-1}$ | LQ $\mu\text{g.mL}^{-1}$ | LD $\mu\text{g.L}^{-1}$ | LQ $\mu\text{g.L}^{-1}$ | LD $\mu\text{g.L}^{-1}$ | LQ $\mu\text{g.L}^{-1}$ |
| <i>Naftaleno</i> | 0,0023 | 0,013 | 0,0046 | 0,028 | 0,002 | 0,013 |
| <i>Acenaftileno</i> | 0,0033 | 0,015 | 0,0066 | 0,034 | 0,003 | 0,015 |
| <i>Fluoreno</i> | 0,0010 | 0,008 | 0,0020 | 0,016 | 0,001 | 0,008 |
| <i>Fenantreno</i> | 0,0005 | 0,013 | 0,0010 | 0,028 | 0,001 | 0,013 |
| <i>Antraceno</i> | 0,0030 | 0,018 | 0,0060 | 0,038 | 0,003 | 0,018 |
| <i>Fluoranteno</i> | 0,0005 | 0,006 | 0,0010 | 0,012 | 0,001 | 0,006 |
| <i>Pireno</i> | 0,0012 | 0,015 | 0,0024 | 0,032 | 0,001 | 0,015 |
| <i>Benzo[a]Antraceno</i> | 0,0006 | 0,006 | 0,0012 | 0,012 | 0,001 | 0,006 |
| <i>Criseno</i> | 0,0006 | 0,006 | 0,0012 | 0,012 | 0,001 | 0,006 |
| <i>Benzo[e]Acenaftileno</i> | 0,0007 | 0,006 | 0,0014 | 0,014 | 0,001 | 0,006 |
| <i>Benzo[k]fluoranteno</i> | 0,0012 | 0,008 | 0,0024 | 0,018 | 0,001 | 0,008 |
| <i>Benzo[a]Pireno</i> | 0,0006 | 0,006 | 0,0012 | 0,014 | 0,001 | 0,006 |
| <i>Dibenzo[a,h]Antraceno</i> | 0,0020 | 0,020 | 0,0040 | 0,042 | 0,002 | 0,020 |
| <i>Indeno[1,2,3-c,d]Pireno</i> | 0,0009 | 0,017 | 0,0018 | 0,036 | 0,001 | 0,017 |

Como as impurezas contidas em amostras de água normalmente se encontram em concentrações muito baixas, a metodologia se vale da capacidade do SPE em concentrar a amostra até a obtenção de resultados na ordem de grandeza exigida pela legislação.

Para avaliação da exatidão e a precisão em 7 replicatas de cada ponto da curva analítica foram calculadas as probabilidades normais padronizadas. Os pontos para todos os compostos de interesse ficaram entre -2 e +2, indicando boa dispersão nas replicatas.

A robustez da metodologia foi avaliada a partir da escolha de sete fatores considerados de influência seguindo o planejamento fracionário saturado de 7 variáveis (os mesmos utilizados no desenvolvimento da metodologia) e 8 experimentos ou planejamento de Plakett-Burman de acordo com a metodologia proposta por Vander Heyden (2001). O tratamento dos dados foi realizado utilizando a planilha elaborada por Furusawa (2007) que segue o procedimento INMETRO (2003). Essa metodologia consiste em variar todos os parâmetros ao mesmo tempo de acordo com uma programação. A avaliação dos resultados de robustez é feita utilizando-se gráficos de meia-normal com dois limites de referência: ME (*Margin of Error*) e

SME (*Simultaneous Margin of Error*). No caso deste estudo, todos os compostos apresentaram valores bem abaixo desses dois limites. Isso demonstra que nos intervalos avaliados, os fatores selecionados para o estudo de robustez não influenciam significativamente no desempenho da metodologia, ou seja, a metodologia é robusta nas condições propostas.

250 Todo trabalho de pesquisa realizado dentro do rigor metrológico é de suma importância, pois contribuirá para o entendimento do nível de contaminação dos recursos hídricos, além de dar subsídios aos órgãos governamentais para a reavaliação da legislação vigente. A metrologia científica é uma ferramenta para o crescimento e inovação tecnológica,
255 promovendo a competitividade e criando um ambiente favorável ao desenvolvimento científico em todo país.

Avaliação das amostras ambientais.

As amostras de água coletadas na região estudada não apresentaram resultado positivo em relação aos compostos estudados, porém a região continuará sendo avaliada, devido à
260 construção de um Rodoanel na região, o que pode afetar e muito a qualidade das águas na Represa do Parque Pedroso.

CONCLUSÃO

1. A metodologia aqui proposta é uma opção para controle da qualidade das águas, tendo apresentado seletividade, boa linearidade e limite de determinação satisfatório. Além disso,
265 a validação da metodologia fornece resultados com confiabilidade estatística. Embora já exista no mercado equipamento mais sensível, a grande maioria dos laboratórios ainda conta com instrumentos antigos os quais não precisam ser abandonados, mas sim adequadas metodologias para uso dos mesmos a fim de se poder atingir a sensibilidade adequada.
- 270 2. O método aqui proposto é excelente para avaliação de áreas contaminadas, porém com concentração adequada pode ser utilizado para determinações de baixas concentrações em amostras de água, podendo ser utilizado para águas doces como salinas e salobras.
3. O fato de nenhuma das amostras de água coletadas na região estudada ter apresentado resultados positivos e de os resultados das amostras de sedimento terem demonstrado que a
275 qualidade deste permanece estável até o momento é um bom sinal, pois a região ainda se mantém preservada. Porém devido à construção do rodoanel na região, deve-se continuar monitorando a região para certificar que a obra pública não afete a qualidade das águas na Represa do Parque Pedroso.

AGRADECIMENTOS

280 Os autores agradecem à **FAPESP** pelo apoio financeiro, ao CNPq pela bolsa, à
SEMASA pelo apoio logístico e ao IPEN–CNEN/SP pela viabilização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 285 [1] BRASIL. Agência Nacional de Águas (ANA). “**Legislação Nacional e Internacional**”. Disponível em <http://www.ana.gov.br/Institucional/Legislacao/linksLegNacional2.asp>. Acesso em 06/02/2009.
- [2] BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução n. 357**, D.O.U., de 17/03/05, Brasília.
- [3] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. 1987.
- 290 [4] FURUSAWA, H.A. **Validação de Ensaio Químicos**. São Paulo, IPEN-CNEN/SP, 2007 (adaptação eletrônica baseada no documento DOQ-CGCRE-008 de 01/03/2003 do INMETRO).
- [5] ICH – International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceutical for Human Use. **Validation of analytical procedures: Text and methodology Q2(R1)**. Oct. 1994.
- 295 [6] INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Rio de Janeiro. DOQ-CGCRE-008. Revisão 01. Mar.2003.
- [7] MANOLI, E.; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 18, n. 6, p. 417-428, 1999.
- 300 [8] MARQUES, M.N. **Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade**. Tese de Doutorado-IPEN/ USP, 2005.
- 305 [9] MORACCI, L.F.S. **Resíduos de agrotóxicos em lodo de estação de tratamento de água para consumo humano: validação de metodologia analítica utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em Tandem (LC-MS/MS)**. Dissertação de Mestrado – IPEN/USP, 2008.
- 310 [10] VANDER HEYDEN, Y.; NIIJHUIS, A.; SMEYERS-VERBEKE, J.; VANDEGINSTE, B.G.M.; MASSART, D.L.; Guidance for robustness/ruggedness tests in method validation. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, 24, 2001.